

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-130722

(43)Date of publication of application : 18.05.1999

(51)Int.Cl.

C07C 57/055
B01J 23/88
C07C 51/235
C07C 51/25
// C07B 61/00

(21)Application number : 09-293756

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1997

(72)Inventor : TANIMOTO MICHIO
KAMIKAWA KAZUYUKI
KAWAJIRI TATSUYA

(54) PRODUCTION OF ACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently obtain acrylic acid by two-stage catalytic oxidation reaction in one reactor by subjecting propylene to vapor phase oxidation in the presence of a specific catalyst under specific conditions and further subjecting the resultant compound to vapor phase oxidation in the presence of a specific catalyst.

SOLUTION: The shell side of a fixed bed type multitubular heat exchanger type reactor is divided into upper and lower two space parts capable of substantially independently circulating heat medium by a diaphragm and a former stage catalyst layer [(a) layer] for oxidizing propylene (A) and obtaining acrolein, an inert substance layer [(b) layer] having 40-99.5% porosity and a latter stage catalyst layer [(c) layer] for oxidizing the component B and obtaining acrylic acid are provided from the lower part to the upper part direction in a reaction tube so that the layer (b) has a length enough to cool reaction gas from the layer (a) to a temperature suitable for introducing into the layer (c) and the catalyst of upper end part of the lower (a) and the catalyst of lower end part of the layer (c) are together located at positions substantially free from heat influence of diaphragm, and a component A-containing gas is introduced as upflow from the lower part of the reactor and subjected to vapor phase oxidation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130722

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 7 C 57/055		C 0 7 C 57/055	A
B 0 1 J 23/88		B 0 1 J 23/88	X
C 0 7 C 51/235		C 0 7 C 51/235	
51/25		51/25	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-293756

(22) 出願日 平成9年(1997)10月27日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 谷本 道雄

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 上川 和之

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 川尻 達也

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(54) 【発明の名称】 アクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 一つの固定床多管熱交換型反応器を用い二段接触酸化法によりプロピレンからアクリル酸を効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 反応器のシェル側を仕切り板にて上下2つに分割して、それぞれ実質的に独立して熱媒体を循環できるようにし、下記条件等で気相酸化を実施する。

(1) 各反応管の下部および上部に前段触媒層と後段触媒層とを設け、これらの間に不活性物質を充填して不活性物質層を設ける。(2) 不活性物質層の空隙率を40～99.5%とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固定床式多管熱交換型反応器のシェル側を仕切り板にて上下2つに分割して上方および下方の空間部を設け、これら2つの空間部にはそれぞれ実質的に独立して熱媒体を循環できるようにし、一方反応器の各反応管にはプロピレンを酸化して主としてアクロレインを製造するに適した前段触媒およびアクロレインを酸化してアクリル酸を製造するに適した後段触媒を充填し、プロピレンを前段触媒により気相酸化して主としてアクロレインを生成させ、引続きこのアクロレインを後段触媒により気相酸化してアクリル酸を製造する方法において、この気相酸化を下記条件で実施することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

(1) 各反応管の下部および上部には、それぞれ、前段触媒および後段触媒を充填して前段触媒層と後段触媒層とを設け、またこれら前段触媒層と後段触媒層との間には不活性物質を充填して不活性物質層を設ける。

(2) 不活性物質層の空隙率を40～99.5%とする。

(3) 不活性物質層は、前段触媒層からの反応ガスを後段触媒層に導入するに適した温度まで冷却するに十分な長さとし、しかも前段触媒層の上端部の触媒および後段触媒層の下端部の触媒がともに仕切り板からの熱影響を実質的に受けない位置になるように配置する。

(4) プロピレンを含む原料ガスを反応管の下方部から導入し、反応ガスを上昇流として流通させる。

【請求項2】 熱媒体を2つの空間部のうちの少なくとも下方空間部において下方から上方に流れるようにする請求項1記載の方法。

【請求項3】 仕切り板から不活性物質層の下端までの長さを少なくとも30mmとし、かつ不活性物質層の長さを、不活性物質層から後段触媒層に入る反応ガスの温度が、(上方空間部における熱媒体入口温度+15℃)以下となるように冷却するに十分なものとする請求項1または2記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアクリル酸の製造方法に関し、詳しく固定床多管熱交換型反応器の各反応管に、プロピレンを気相酸化して主としてアクロレインを製造するに好適な前段触媒とアクロレインを気相酸化してアクリル酸を製造するに好適な後段触媒とを充填して、1つの反応器によりプロピレンからアクリル酸を効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プロピレンの二段接触気相酸化によりアクリル酸を製造することは広く工業的に行われている。この方法は、プロピレンをアクロレインに気相酸化するに好適な前段触媒を充填した前段反応器およびアクロレインをアクリル酸に気相酸化するに好適な後段触媒を充

填した後段反応器を設け、前段反応器からの主としてアクロレインを含有する反応ガスを後段反応器に導入し、アクロレインを更に酸化してアクリル酸を製造するというものである。そして、前段触媒および後段触媒に好適なものとして多数の触媒が提案されている。

【0003】しかし、上記のような2つの反応器を用いる二段接触酸化法の替わりに、同じ二段接触酸化法ではあるが、1つの反応器を用いてプロピレンからアクリル酸を効率よく製造できれば、反応器、付随機器などが削減され、製造コストが著しく低減されて経済的に有利となる。このような1つの反応器を用い二段接触酸化法によりプロピレンからアクリル酸を製造する方法は既に提案されている。

【0004】例えば、特開昭54-21966号公報、特にその実施例5には、1つの多管熱交換型反応器を用い、各反応管には前段触媒と後段触媒とを充填して、二段接触酸化法によりプロピレンからアクリル酸を製造する方法が記載されている。ここでは、反応器内の各反応管に、先ず後段触媒を充填し、この後段触媒層の上に反応ガス冷却用のアランドムを充填し、最後にこのアランドム層の上に前段触媒を充填して前段触媒層を設け、プロピレンを含む原料ガスを反応管の上部から導入して二段接触酸化を行っている。なお、この反応器内のシェル側に設けた仕切り板(遮蔽板)と反応管内の後段触媒、アランドム層および前段触媒層との関係を模式的に示すと図1のとおりである。

【0005】また、特公平7-73674号公報には、仕切り板を備えた容器として、シェル側に仕切り板を設けた多管式反応器をプロピレンからアクリル酸の製造に利用することが記載されているが、その具体的な製造方法についてはなにも記載されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らの研究によれば、前記特開昭54-21966号公報記載の方法にしたがって工業的にプロピレンからアクリル酸を製造するにはなお解決しなければならない問題があることがわかった。

【0007】それは、作用機構の異なる2種類の酸化触媒を同一反応管に充填するため、反応ガスの流れ方向に関し、上流側にある前段触媒から飛散する触媒成分、具体的には前段触媒としてモリブデンを含む酸化触媒が一般に用いられているが、このモリブデン系酸化触媒から昇華してくるモリブデン成分や、副生するテレフタル酸などの高沸点物によって反応管の詰まりが生じて圧力損失が増加することである。

【0008】かくして、本発明の目的は、上記のような従来方法の問題点を解決して、1つの反応器を用い二段接触酸化反応によりプロピレンからアクリル酸を効率よく製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、固定床式多管熱交換型反応器のシェル側を仕切り板にて上下2つに分割して上方および下方の空間部を設け、これら2つの空間部にそれぞれ独立して熱媒体を循環できるようにし、そして各反応管には前段触媒と後段触媒とを充填し、二段接触酸化反応によりプロピレンからアクリル酸を製造する方法において、前段触媒と後段触媒との間に不活性物質層を設け、この不活性物質層の空隙率を特定の範囲に規定し、さらにこの不活性物質層を前段触媒層からの反応ガスを後段触媒層に導入するに適した温度まで冷却するに十分な長さとし、しかも前段触媒層の上端部の触媒および後段触媒層の下端部の触媒がともに仕切り板からの熱影響を受けない位置に配置することにより上記目的が達成できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、固定床式多管熱交換型反応器のシェル側を仕切り板にて上下2つに分割して上方および下方の2つの空間部を設け、これら2つの空間部にはそれぞれ実質的に独立して熱媒体を循環できるようにし、一方反応器の各反応管にはプロピレンを酸化して主としてアクロレインを製造するに適した前段触媒およびアクロレインを酸化してアクリル酸を製造するに適した後段触媒を充填し、プロピレンを前段触媒により気相酸化して主としてアクロレインを生成させ、引き続きこのアクロレインを後段触媒により気相酸化してアクリル酸を製造する方法において、この気相酸化を下記条件で実施することを特徴とするアクリル酸の製造方法である。

【0011】(1) 各反応管の下部および上部には、それぞれ、前段触媒および後段触媒を充填して前段触媒層と後段触媒層とを設け、またこれら前段触媒層と後段触媒層との間には不活性物質を充填して不活性物質層を設ける。

【0012】(2) 不活性物質層の空隙率を40～99.5%とする。

【0013】(3) 不活性物質層は、前段触媒層からの反応ガスを後段触媒層に導入するに適した温度まで冷却するに十分な長さとし、しかも前段触媒層の上端部の触媒および後段触媒層の下端部の触媒がともに仕切り板からの熱影響を実質的に受けない位置になるように配置する。

【0014】(4) プロピレンを含む原料ガスを反応管の下方部から導入し、反応ガスを上昇流として流通させる。

【0015】

【発明の実施の形態】図2は、本発明で使用する固定床式多管熱交換型反応器を模式的に示したものである。同図に示すように、本発明の固定床式多管熱交換型反応器は、そのシェル側を仕切り板により上下2つに分割し、上方および下方の2つの空間部にはそれぞれ実質的に独

立して熱媒体を循環できる構造とし、一方各反応管には、前段触媒を充填して前段触媒層を設け、この前段触媒層の上に不活性物質を充填して不活性物質層を設け、さらにこの不活性物質層の上に後段触媒を充填して後段触媒層を設けてなるものである。なお、前段触媒層と不活性物質層、および不活性物質層と後段触媒層とは、通常、直接接している状態にあるが、必要に応じて、これら層の間に、金網などの部材を介在させてもよい。

【0016】上記の固定式多管熱交換型反応器の構造それ自体は公知である(特開昭54-21966号公報参照)。本発明においては、仕切り板は反応管に溶接などにより直接固定されていてもよいが、仕切り板や反応管に熱的な歪が生じるのを防止するために、実質的に独立して熱媒体を循環できる範囲内において、仕切り板と反応管との間に適当な間隙を設けるのがよい。具体的には、仕切り板と反応管との間隔を0.2～5mm程度とするのが好ましい。また、仕切り板は反応器の内壁に溶接などにより直接固定されていてもよいが、円筒状の取り付け板(特公平7-73674号公報参照)を介して内壁に固定してもよい。

【0017】本発明の固定式多管熱交換型反応器においては、2つの空間部をそれぞれ実質的に独立して熱媒体を循環できるので、各空間部に対応する各反応管内の前段触媒層および後段触媒層の温度をそれぞれの酸化触媒がその酸化機能を発揮するに好適な温度範囲にそれぞれ独立して容易に調整することができる。

【0018】本発明で使用する前段触媒については特に制限はなく、プロピレンを含む原料ガスを気相酸化して主としてアクロレインを製造するに一般に用いられている酸化触媒を使用することができる。同様に、後段触媒についても特に制限はなく、二段接触酸化法により前段触媒によって得られる主としてアクロレインを含む反応ガスを気相酸化してアクリル酸を製造するに一般に用いられている酸化触媒を用いることができる。

【0019】具体的には、前段触媒としては、例えば下記式：



(ここで、Moはモリブデン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはコバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Cはタングステン、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタンから選ばれる少なくとも1種の元素、Dはリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、ヒ素および亜鉛から選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素を表し、またa、b、c、d、e、f、gおよびxはそれぞれMo、Bi、Fe、A、B、C、DおよびOの原子比を表し、a=12のとき、b=0.1～10、c=0.1～20、d=2～20、e=0.001～10、f=0～30、g=0～4であ

り、xは各元素の酸化状態によって定まる数値である）で示される酸化触媒を、また後段触媒としては、例えば下記式：



（ここで、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Wはタングステン、Aはアンチモン、ビスマス、クロム、ニオブ、リン、鉛、亜鉛およびスズから選ばれる少なくとも1種の元素、Bは銅および鉄から選ばれる少なくとも1種の元素、Cはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Dはケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、イットリウム、ロジウムおよびセリウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素を表し、またa、b、c、d、e、f、gおよびxはそれぞれMo、V、W、A、B、C、DおよびOの原子比を表し、a=12のとき、b=2~14、c=0~12、d=0~5、e=0.01~6、f=0~5、g=0~10であり、xは各元素の酸化状態によって定まる数値である）で示される酸化触媒を挙げることができる。

【0020】なお、前段触媒層および後段触媒層を構成する前段触媒および後段触媒はそれぞれ単一の触媒である必要はなく、例えば活性の異なる複数種の前段触媒を用い、これらを活性の異なる順に充填して前段触媒層としても、また触媒層の長さ方向に関して活性が異なるように触媒の一部を不活性担体などで希釈してもよい。後段触媒についても同様である。

【0021】前段触媒層の好適な温度は、通常、300~380℃であり、また後段触媒層の好適な温度は、通常、250~350℃である。前段触媒層における温度と後段触媒層における温度との差は10~110℃、好ましくは30~80℃とするのがよい。なお、本発明における前段触媒層の温度および後段触媒層の温度とは、それぞれ、対応する下方空間部および上方空間部における熱媒体入口温度に実質的に相当するものである。

【0022】したがって、2つの空間部における熱媒体入口温度は、上記の範囲内で設定された前段触媒層および後段触媒層のそれぞれの温度に応じて決定される。

【0023】前段触媒層と後段触媒層との間に設ける不活性物質層を形成する不活性物質としては、本発明で規定する空隙率を有し、かつ前段触媒層からのアクロレイン含有反応ガスに対し実質的に不活性であって、反応ガスを後段触媒層での反応に好適な温度範囲まで冷却し得るものであればいずれも使用することができる。

【0024】形状については、反応管内に充填ないしは収納し得るものであれば特に制限はない。例えば、ラシヒリング状、球状、円柱状、リング状などの粒状のほか、塊状、棒状、板状、金網状などを挙げることができる。これらのうち、ラシヒリング状のものが好適に用いられる。粒状ないし塊状の不活性物質を用いる場合には、全てが同一の大きさである必要はないが、その最大

径が反応管の内径よりも小さく、かつその内径の1/10より大きいものを用いるのが好ましい。棒状の場合、単独でも、あるいは2つ以上の棒状物を束ねて使用することもできる。板状の場合、板状物を適当に折り曲げたり、あるいは突起物を設けて使用することもできる。

【0025】したがって、本発明の不活性物質を充填してなる不活性物質層とは、粒状ないしは塊状の不活性物質を充填して形成される層のほかに、棒状または板状などの不活性物質を反応管内に充填ないしは収納して構成される層を意味するものである。なお、例えば折り曲げた板状不活性物質を収納する場合には、その上に設ける後段触媒層を保持するに適切な手段、例えば金網などを設ける必要があろう。材質についても特に制限はなく、その代表例としては、α-アルミナ、アラシダム、ムライト、カーボラシダム、ステンレススチール、炭化ケイ素、ステアタイト、陶器、磁器、鉄および各種セラミックスなどを挙げることができる。

【0026】不活性物質層を構成する不活性物質、例えば粒状不活性物質は不活性物質層全体にわたり必ずしも均一に充填されている必要はないが、反応ガスの効果的な冷却のためには、不活性物質層全体にわたり、実質的に均一に充填するのが好ましい。粒状以外の形状の不活性物質の場合も同様である。

【0027】不活性物質層の作用機能の一つは、前段触媒層からのアクロレイン含有反応ガスを急冷して後段触媒層における酸化反応に好適な温度範囲まで反応ガスの温度を低下させる点にある。このため、不活性物質層は、上記のような作用機能を十分発揮できる程度の長さを有するように設ける必要がある。また、前段触媒および後段触媒が反応管の管壁を介して直接仕切りに接触していると仕切りの熱影響により、その性能が劣化するので、このような性能劣化を防止するために不活性物質層の配置位置を決定する必要がある。

【0028】したがって、本発明においては、不活性物質層を、前段触媒層からの反応ガスを後段触媒層に導入するに適した温度まで冷却するに十分な長さとし、しかも前段触媒層の上端部の触媒および後段触媒層の下端部の触媒とともに仕切り板からの熱影響を実質的に受けにくい位置になるように配置する。

【0029】具体的には、仕切り板から不活性物質層の下端までの長さを少なくとも30mmとし、また不活性物質層の長さを、不活性物質層から後段触媒層に入る反応ガスの温度、すなわち後段触媒層入口部における反応ガスの温度が、（上方空間部における熱媒体入口温度+15℃）以下となるように冷却するに十分な長さとするべし。

【0030】通常、仕切り板から不活性物質層の上端までの長さは200~700mm、好ましくは250~600mmであり、仕切り板から不活性物質層の下端までの長さは30~300mm、好ましくは50~200mm

mである。

【0031】不活性物質層の他の作用機能は、前段反応層からの反応ガスが通過する際に、反応ガス中に含まれる不純物、例えば前段触媒から昇華したモリブデン成分、副生成物としてのテレフタル酸などの高沸点物などによる圧力損失の増加の防止のほかに、これら不純物が直接後段触媒層に入り、その触媒性能を劣化させるのを防止する点にある。この作用機能のみの為には、不活性*

$$\text{空隙率} = \frac{(\text{不活性物質層の容積}) - (\text{不活性物質の実容積})}{(\text{不活性物質層の容積})} \times 100 (\%)$$

【0034】なお、ここにいる実容積とは、例えばリングの場合には、その中央空間部を除いた、実体容積を意味する。

【0035】上記空隙率が40%より低いと、圧力損失が大きくなり、一方99.5%より高くすると不純物の捕捉機能の低下とともに反応ガスの冷却機能も低下して好ましくない。

【0036】本発明においては、プロピレンを含む原料ガスを反応管の下方部から導入し、反応ガスを上昇流として流通させる。これにより、プロピレンを含む原料ガスを反応管の上方部から導入し、反応ガスを下降流として流通させる場合に比較して、前段触媒から飛散するモリブデン成分やテレフタル酸などの高沸点物による、後段触媒の汚染、ひいてはその性能劣化、また反応管の詰まりによる圧力損失の増加などを低減させることができる。

【0037】本発明においては、熱媒体を2つの空間部のうちの下方空間部、または上方および下方の2つの空間部において下方から上方に流れるようにするのがよい。熱媒体の流れを下方から上方にするには、熱媒体の入口を空間部の下部に、またその出口を空間部の上部に設け、反応管の外部に設けた熱媒体循環装置により熱媒体を循環させればよい。本発明において、少なくとも下方空間部における熱媒体の流れを下方から上方になるようにするのは、下方空間部における熱媒体の流れ方向を上方から下方にすると、空間部の上方であって反応管に近接した領域に、いわゆるガス溜りが発生し、対応する反応管内部の領域において温度低下が起こり、その結果、実質的に過冷却部分が発生して、反応管の閉塞、ひいては圧力損失の増加などの問題が生じ易くなるからである。

【0038】熱媒体の入口の数については特に制限はなく、1つでも、あるいは2つ以上でもよく、適宜決定することができる。同様に、入口の位置についても、ガス溜りの発生を防止し、熱媒体の下方から上方への流れ、または上方から下方への流れが確保できる限り、適宜決定することができる。

【0039】なお、本発明の「熱媒体入口温度」とは、下方空間部に関しては、熱媒体の流れが下方から上方に

*物質の空隙率を低くすればよいが、あまり低くすると圧力損失が大きくなって好ましくない。

【0032】したがって、本発明においては、不活性物質層の空隙率を40～99.5%、好ましくは45～99%とする。なお、本発明の「空隙率」とは、下記式によって定義されるものである。

【0033】

【数1】

設定されるので、その最下端にある入口を通過する熱媒体の温度を意味し、上方空間部に関しては、熱媒体の流れが下方から上方の場合には、その最下端にある入口を通過する熱媒体の温度を、また熱媒体の流れが上方から下方の場合には、その最上端にある入口を通過する熱媒体の温度を意味する。本発明によれば、プロピレンを含む原料ガスを各反応管の下部から前段触媒層に導入してプロピレンの気相酸化を行い、引続き主としてアクロレインを含む反応ガスを後段触媒層に導入してアクロレインを気相酸化して目的とするアクリル酸を製造する。原料ガスの組成、前段反応層および後段触媒層における反応条件などについては特に制限はなく、この種の反応に一般に用いられている原料ガス組成および反応条件を採用することができる。

【0040】

【発明の効果】一つの反応器を用いて二段接触酸化法によりプロピレンからアクリル酸を効率よく製造することができる。このため、従来の2つの反応器を用いて二段接触酸化を行う方法に比べて、配管、熱交換器などの設備が不要となって工業的に有利となる。

【0041】本発明で規定する不活性物質層を設けることにより、反応管の中央部での閉塞、ひいては圧力損失の上昇などの問題を解決することができる。また、アクロレインの自動酸化などの後反応を起こし易い前段触媒層からの反応ガスを後段触媒層における反応に好適な温度範囲までに短時間かつ十分に冷却できるので、後反応を効果的に防止することができる。このため、アクロレインの過剰酸化による収率の低下を防止することができ、目的とするアクリル酸を高収率で製造することができる。また、過剰酸化が甚だしい場合に起こる暴走反応を防止することができるので、操作が安全となる。

【0042】プロピレンを含む原料ガスを反応管の下方部から導入し、反応ガスを上昇流として流通させることにより、前段触媒層から飛散するモリブデン成分やテレフタル酸などの高沸点物による、後段触媒の汚染、ひいてはその性能の劣化、また反応管の閉塞、圧力損失の上昇などを低減させることができる。

【0043】また、下方空間部、または下方および上方空間部に熱媒体を下方から上方に流すため、ガス溜りが

発生するのを防止することができる。このため、前段触媒層、または前段触媒層と後段触媒層とをその全長にわたり実質的に均一な温度にコントロールすることが可能となり、反応管内での過冷却部分の発生によるアクリル酸収率の低下などの問題を解決することができる。

【0044】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0045】実施例1

前段触媒

水150mlを加熱攪拌しつつモリブデン酸アンモニウム106.2gおよびパラタングステン酸アンモニウム32.4gを溶解した。この溶液に、別に硝酸コバルト70.0gを20mlの蒸留水に、硝酸第2鉄24.3gを20mlの蒸留水に、また硝酸ビスマス29.2gを濃硝酸6mlを加えて酸性とした蒸留水30mlに溶解させ、この3種の硝酸塩溶液の混合液を滴下した。引き続き、20%シリカゾル24.4gおよび水酸化カリウム0.202gを15mlの蒸留水に溶解した液を加えた。このようにして得られた懸濁液を加熱、攪拌、蒸発せしめた後、成型し、空気流通下450℃6時間焼成して触媒を調製した。この触媒の金属組成は原子比で次のとおりであった。

【0046】 $\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{W}_2\text{Mo}_{10}\text{Si}_{11}\text{K}_{0.05}$

後段触媒

水2500mlを加熱攪拌しながら、この中にパラモリブデン酸アンモニウム350g、メタバナジン酸アンモニウム106.3gおよびパラタングステン酸アンモニウム44.6gを溶解した。別に、水750mlを加熱攪拌しながら、この中に硝酸銅87.8gを溶解した後に酸化第一銅5.9gを添加した。得られた2つの液を混合した後、湯浴上の磁製蒸発器に入れ、これに α -アルミナからなる直径3~5mmの球状担体1000mlを加え、攪拌しながら蒸発乾固して担体に付着させた後、400℃で6時間焼成して触媒を得た。この触媒の金属組成は原子比で次のとおりであった。

【0047】 $\text{Mo}_{12}\text{V}_{5.5}\text{W}_1\text{Cu}_{2.7}$

反応

全長6000mm、内径25mmのSUS製反応管およびこれを覆う熱媒体を流すためのシェルからなる反応器を用いた。なお、シェルの下から3000mmの位置にシェルを上下に分割する厚さ50mmの仕切り板を設け、上方および下方の空間部のいずれにおいても熱媒体を下方から上方に流した。

【0048】反応管に下から順に前段触媒、不活性物質および後段触媒をそれぞれの長さが2800mm、700mmおよび2500mmとなるように充填した。この不活性物質は外径8mmのSUS製ラシヒリングであり、不活性物質層の空隙率は98.5%であった。

【0049】下記組成の原料ガスを反応管の下方から導

入し、下記条件で酸化反応を行った。

【0050】<原料ガス組成>プロピレン6容量%、空気60容量%、水蒸気34容量%

<風量>前段触媒に対して空間速度(SV)が1500(1/時間)となるように設定した。

【0051】<触媒層温度>

前段触媒層の温度(下方空間部の熱媒体入口温度): 325℃

後段触媒層の温度(上方空間部の熱媒体入口温度): 260℃

反応時および1000時間後のプロピレン転化率およびアクリル酸収率を後段触媒層入口部における反応ガスの温度とともに表1に示した。

【0052】反応は4000時間にわたって行ったが、問題もなく安定しており、反応管の圧力損失も初期6000mm(水柱;以下同じ)、4000時間後6200mmであり、僅かに200mm増加したのみであった。

【0053】実施例2

実施例1において、不活性物質として外径6mmのSUS製ラシヒリングを用い、空隙率85%とした以外は実施例1と全く同様にして反応を行った。

【0054】反応時および1000時間後のプロピレン転化率およびアクリル酸収率を後段触媒層入口部における反応ガスの温度とともに表1に示した。

【0055】反応は4000時間にわたって行ったが、問題もなく安定しており、反応管の圧力損失も初期6050mm、4000時間後6300mmであり、僅かに250mm増加したのみであった。

【0056】実施例3

実施例1において、不活性物質として外径8mmの磁製の球を用い、空隙率45%とした以外は実施例1と全く同様にして反応を行った。

【0057】反応時および1000時間後のプロピレン転化率およびアクリル酸収率を後段触媒層入口部における反応ガスの温度とともに表1に示した。

【0058】反応は4000時間にわたって行ったが、問題もなく安定しており、反応管の圧力損失も初期は6100mmであり、4000時間後は6700mmであった。

【0059】実施例4

実施例1において、不活性物質層の長さを450mmにした以外は実施例1と全く同様にして反応を行った。

【0060】反応時および1000時間後のプロピレン転化率およびアクリル酸収率を後段触媒層入口部における反応ガスの温度とともに表1に示した。

【0061】反応は4000時間にわたって行ったが、安定して推移した。

【0062】実施例5

実施例1において、不活性物質層の長さを500mmにした以外は実施例1と全く同様にして反応を行った。

【0063】反応時および1000時間後のプロピレン転化率およびアクリル酸収率を後段触媒層入口部における反応ガスの温度とともに表1に示した。

【0064】反応は4000時間にわたって行ったが、安定して推移した。

【0065】比較例1

実施例1において、不活性物質として外径4mmの磁製の球を用い、空隙率を35%とした以外は実施例1と全く同様にして反応を行った。

【0066】反応中の反応管の圧力損失は、初期の6200mmから4000時間後には8000mmにまで上昇し、長期の反応継続は困難となった。反応終了後、内部を点検したところ、不活性物質層に触媒成分の結晶および固形物の堆積が認められ、これらが圧力損失上昇の原因であった。

【0067】比較例2

*

		後段触媒入口部の 反応ガス温度 (℃)	プロピレン 転化率 (モル%)	アクリル酸 収率 (モル%)
実施例1	反応初期	265	97.0	89.5
	1000時間後	265	96.8	89.7
実施例2	反応初期	263	97.0	89.4
	1000時間後	263	96.9	89.5
実施例3	反応初期	260	97.0	89.5
	1000時間後	260	97.0	89.3
実施例4	反応初期	270	97.2	89.0
	1000時間後	270	97.0	89.0
実施例5	反応初期	268	97.0	89.3
	1000時間後	268	96.9	89.4
比較例1	反応初期	260	97.0	89.4
	1000時間後	260	96.9	87.0
比較例2	反応初期 1000時間後	反応できず		
比較例3	反応初期	260	96.8	88.2
	1000時間後	260	95.5	86.5

【図面の簡単な説明】

【図1】従来方法で用いる反応器の模式図である。

*実施例1において、前段触媒層、不活性物質層および後段触媒層の長さをそれぞれ3000mm、200mmおよび2800mmにした以外は実施例1と全く同様にして反応を行おうとしたが、反応開始直後から後段触媒層の温度が異常に高くなり反応を行うことができなかった。

【0068】比較例3

実施例1において、上方および下方の空間部における熱媒体の流れ方向を上から下に変更した以外は実施例1と同様に反応を行った。

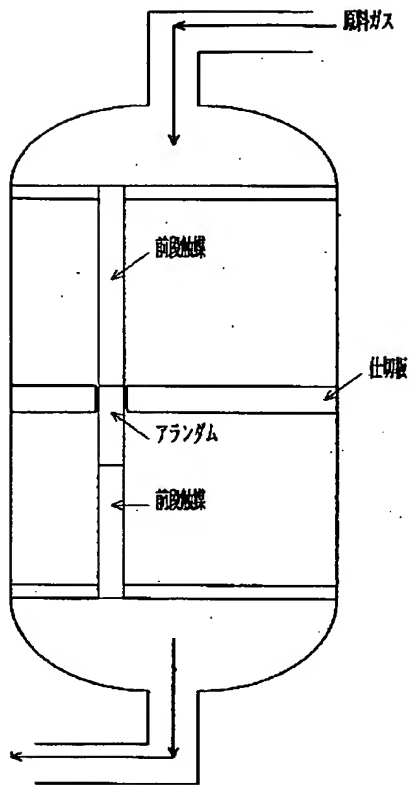
【0069】反応管全体の圧力損失は初期6000mmであり、4000時間後には7800mmまで上昇した。

【0070】

【表1】

【図2】本発明で用いる反応器の模式図である。

【図1】



【図2】

